

13-601
PC4235/PC
PCT/JP00/02179

4
日本国特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

庁	REC'D 14 APR 2000 04.04.00
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 4月20日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第111728号

出願人
Applicant(s):

味の素株式会社

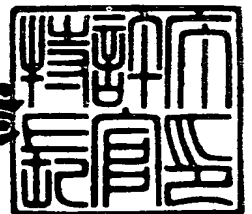
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3007588

【書類名】 特許願

【整理番号】 MA43770

【提出日】 平成11年 4月20日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食
品総合研究所内

【氏名】 若林 秀彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食
品総合研究所内

【氏名】 川口 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食
品総合研究所内

【氏名】 石黒 恭佑

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社食
品総合研究所内

【氏名】 上田 要一

【特許出願人】

【識別番号】 000000066

【氏名又は名称】 味の素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064687

【弁理士】

【氏名又は名称】 霜越 正夫

【電話番号】 03-5205-2384

【選任した代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049401

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9607453

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 香気前駆体組成物および香気成分発現方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内にメルカプト基を有する揮発性香気化合物と分子内にメルカプト基を有する不揮発性化合物とがジスルフィド体を形成して結合した形態の香気前駆体化合物を有効成分として含むことを特徴とする香気前駆体組成物。

【請求項 2】 不揮発性化合物がシステイン、ホモシステイン、 γ -グルタミルシステインまたはグルタチオンであることを特徴とする請求項 1 記載の香気前駆体組成物。

【請求項 3】 還元性を有する化合物を用いて香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【請求項 4】 可逆的な反応により還元性を発現する化合物を用いて香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【請求項 5】 遊離のメルカプト基を有する化合物を用いて香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【請求項 6】 加熱することにより香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【請求項 7】 pH を変化させることにより香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【請求項 8】 電気的還元作用により香気前駆体化合物のジスルフィド結合を開裂させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の香気前駆体組成物からの香気成分の発現方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、香粧品、食品などの分野において製品の香りを長期間潜在的に保持し、また必要なときに必要なだけの香りを発現させる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

香りの保持または発現をコントロールする技術については多くの検討がなされていて（「最新食品フレーバー技術」1988年工業技術会発行）、例えば、マイクロカプセル化、マトリックスへの封じ込め、シクロデキストリンなどによる包接、配糖体などの揮発性成分前駆体への酵素の作用、等が知られている。

【0003】

しかしながら、物理的な保持方法においては発現量を思いど通りに制御するのは難しい、また配糖体を利用する方法においては対象化合物がテルペンアルコール類に限られ、かつ酵素を用いるために加熱した系では使用酵素が失活する、等の問題点がある。

【0004】

一方、メルカプト基を有する化合物は、一般的に香りの閾値が低く、香粧品、食品などにおいても香気特性上重要な働きをしている場合が多い。例えば、フラン誘導体のメルカプト化合物は、コーヒーや畜肉を始めとした食品香気への寄与が大きいことが知られている。しかしながら、これらのメルカプト化合物は、閾値が低いためにその香りの発現量を適正な範囲に保つのが困難で、しかも長期間一定範囲の濃度に保つことは難しく、その香りの有効な保持または発現方法の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前項記載の従来技術の背景下に、本発明は、香粧品、食品などの分野において使用することのできる、香りを有効に保持し、また発現することのできる優れた技術を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、メルカプト基を有する揮発性香気化合物（例えば、メタンチオール、プロパンチオール、FMT（2-Furylmethanthiol）、MFT（2-Methyl-3-furanthiol）など）をシステイン、ホモシステイン、グルタチオン、システインを含有するペプチド、メルカプト基を有する合成高分子などのメルカプト基を有する不揮発性化合物と反応させてジスルフィド体とすることで上記揮発性香気化合物を不揮発性化して長期間安定に保つこと（香気成分の保持）が可能になること、また、このようにして不揮発性化せしめた香気化合物は、必要時にはそれに含まれるS-S結合（ジスルフィド結合）を開裂させることによって香気成分（元の揮発性香気性化合物）を放出させること（香気成分の発現）が可能であること、さらにまた、開裂条件を調整することにより香気成分の発現量を制御することが可能となることを見出した。

【0007】

換言すれば、揮発性の香気成分化合物を不揮発性化合物と反応させて不揮発性の化合物の形態に変換することによって香気成分が不揮発性となり、長期間安定に保持されること、そして必要なときに結合を容易に切断して香気成分を遊離、発現させることができること、また、条件を変えることによって発現香気成分量を制御し、長期間にわたって安定的に香気を発現させることが可能であることを見出し、このような知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、分子内にメルカプト基を有する揮発性香気化合物と分子内にメルカプト基を有する不揮発性化合物とがジスルフィド体を形成して結合した形態の香気前駆体化合物を有効成分として含むことを特徴とする香気前駆体組成物、及びこのような香気前駆体組成物に含まれる香気前駆体化合物のジスルフィド結合を種々の方法で開裂させることにより前記香気前駆体組成物から香気成分を放出発現せしめる方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明の香気前駆体組成物に有効成分として含まれる香気前駆体化合物を構成する不揮発性化された揮発性香気化合物（香気成分）は、分子内にフラン環構造とメルカプト基を有する揮発性化合物（香気性フラン類）とフラン環構造は有しないがメルカプト基を有する揮発性化合物（香気性非フラン類）に大別することができる。香気性フラン類としては、例えば、先に言及したFMTおよびMFTを挙げることができる。香気性非フラン類としては、例えば、プロパンチオール、ブタンチオールなどを挙げることができる。

【0011】

香気性フラン類または香気性非フラン類を、これと反応して不揮発性化せしむべき不揮発性化合物としてはメルカプト基を有する不揮発性化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、システイン、ホモシステイン、グルタチオン、 γ -グルタミルシステインなどの含硫アミノ酸およびペプチド類を挙げることができる。この場合、これらの化合物は、香気成分化合物とはS-S結合（ジスルフィド結合）を介して結合する。

【0012】

因みに、上に例示したような香気性フラン類をメルカプト基を有する不揮発性化合物でジスルフィド結合により不揮発性化した形態の化合物は知られていない。一方、上に例示したような香気性非フラン類を不揮発性化した形態の化合物のいくつかは既に知られているが、本発明におけるような香気前駆体化合物としての用途は知られていない。

【0013】

香気性フラン類を不揮発性化せしめた本発明の化合物は、具体的には、例えば、不揮発性のジスルフィド化合物と香気性フラン類をアルカリ溶液中で反応させることにより得ることができる。

【0014】

次に、本発明の香気前駆体組成物の調製法について説明する。これには、特別の制限はなく、本発明に係わる香気前駆体化合物のみでまたは適宜の賦形剤とともに、粉末、顆粒、液体、ペーストなど適宜の形態とすることができる。本発明に係わる香気前駆体化合物そのものも、香気前駆体として用いるときは、その用

途に着目して本発明の香気前駆体組成物に含める（広義）。

【0015】

最後に、本発明の香気前駆体組成物の使用方法を説明する。ポイントは、本発明の香気前駆体組成物に含まれる香気前駆体化合物を構成する揮発性香気成分化合物とこれの不揮発性化合物とのジスルフィド結合を、様々な方法で切断することである。

【0016】

これには、例えば、還元性を有する化合物（例えば、水素化ホウ素ナトリウム）を用いて前記ジスルフィド結合を開裂する方法がある。具体的には、香気前駆体組成物に必要時に還元性を有する化合物を加えることでジスルフィド結合を切断することができる。

【0017】

また、可逆的な反応により還元性を発現する化合物（例えば、グルコース）を使用することによっても行うことができる。具体的には、香気前駆体組成物に可逆的な反応により還元性を発現する化合物を加え、必要時に前記化合物が還元性を発現するような条件（例えば、加熱やpH変化など）にすることでジスルフィド結合を切断することができる。

【0018】

また、遊離のメルカプト基を有する化合物（例えば、システイン）を使用して行うこともできる。詳述すると、香気前駆体組成物に必要時に遊離のメルカプト基を有する化合物を加えることでジスルフィド結合を切断することができる。

【0019】

また、加熱することによっても行うことができる。これは、例えば、本発明の香気前駆体組成物を加えた香粧品や食品を単に加熱することで行うものである。

【0020】

さらにまた、pHを変化させることによっても行うことができる。例えば、香気前駆体組成物のpHを必要時にアルカリ等で上げることにより、一部のジスルフィド結合の切断を起こさせることができる。

【0021】

あるいはまた、電気的な還元作用によっても行うことができる。詳述すると、香気前駆体組成物を必要時に電氣的に負の条件下におくことによりジスルフィド結合を切断することができる。

【0022】

また、条件を変えることによる発現香気成分量の制御は、例えば、次のようにして行うことができる。すなわち、還元性を有する化合物の添加量を調整する、加熱条件を調整する、pHの変化量を調整する、電流量を調整する、などにより可能である。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0024】

実施例 1 (Cys-MFTの合成)

シスチン 100 mg を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml に溶解した。この溶液に MFT (2-Methyl-3-furanthiol) 40 mg を含むメタノール溶液 10 ml を加えて、窒素雰囲気下、室温で 5 日間攪拌した。

【0025】

反応後、溶液を pH 7 に中和し、エーテル 50 ml で 2 回 (合計 100 ml) 洗浄を行った後、水層をロータリーエバポレーターにより乾固するまで濃縮した。得られた濃縮物を蒸留水 10 ml に溶解し、固相抽出カラム (ボンドエルト C18 充填量 5.0 g、バリアン社製) を通して目的化合物を吸着させた。固相抽出カラムを 20 ml の蒸留水で 2 回 (合計 40 ml) 洗浄した後、メタノール 20 ml により吸着成分を溶出させた。得られたメタノール溶液を液体窒素により直ちに凍結し、真空乾燥することにより Cys-MFT (Cysteine 2-methyl-3-furanthiol disulfide) の白色粉末 10.3 mg が得られた。

【0026】

実施例 2 (Cys-FMTの合成)

MFT の代わりに FMT (2-Furylmethanthiol) 40 mg を用いたことを除いては実施例 1 におけると同様に反応させ、精製を行った結果、Cys-FMT (

2-Furylmethanthiol)の白色粉末 1 2. 5 m g が得られた。

【 0 0 2 7 】

実施例 3 (G S H - M F T の合成)

シスチンの代わりに酸化型グルタチオン 3 0 0 m g を用いたことを除いては実施例 1 におけると同様に反応させ、精製を行った結果、G S H - M F T (2 - M e t h y l - 3 - f u r a n t h i o l) の白色粉末 1 8. 9 g が得られた。

【 0 0 2 8 】

実施例 4 (コンソメスープへの使用 (1))

市販の固形ビーフコンソメスープに C y s - M F T を喫食事濃度が 4 p p m となるように添加したものを熱湯に溶解し、コンソメスープを調製して開放系で 7 0 ℃ に保温し、無添加のものと比較した。添加品 (本発明) は、無添加品 (対照) に比べ明らかにビーフブロス様の香りが強かった。

【 0 0 2 9 】

また、同様に M F T のみを 0. 2 p p m 添加したもの (対照) は、添加直後は C y s - M F T 添加品よりも香りが強く感じられたが、時間と共に香りは急激に弱くなり 1 0 分後には C y s - M F T 添加品 (本発明) よりも香りが弱くなった。

【 0 0 3 0 】

実施例 5 (インスタントコーヒーへの使用)

市販のインスタントコーヒー (凍結乾燥品) に C y s - F M T を喫食時濃度が 1 p p m となるように添加し、熱湯を注いだ後に開放系で 7 0 ℃ に保温し、無添加のものと比較した。添加品 (本発明) は、無添加品 (対照) に比べて明らかに入れ立てのコーヒー様の香りが強まった。

【 0 0 3 1 】

また、同様に、F M T のみを 0. 0 5 p p m 添加したもの (対照) は、添加直後は C y s - F M T 添加品 (本発明) よりも香りが強く感じられるが、時間とともに香りは急激に弱くなり、1 0 分後には C y s - F M T 添加品よりも香りが弱くなった。

【 0 0 3 2 】

実施例 6 (コンソメスープへの使用 (2))

市販の固形ビーフコンソメに G S H - M F T を喫食時濃度が 8 p p m となるように添加したものを熱湯に溶解し、コンソメスープを調製して開放系で 7 0 ° C に保温し、無添加のものと比較した。添加品 (本発明) は、無添加品 (対照) に比べて明らかにビーフブロス様の香りが強かった。

【0033】

また、同様に、M F T のみを 0 . 2 p p m 添加したもの (対照) は、添加直後は G S H - M F T 添加品 (本発明) よりも香りが強く感じられたが、時間とともに香りは急激に弱くなり、10 分後には G S H - M F T 添加品より香りが弱くなった。

【0034】

実施例 7 (電気還元装置による香気成分の発現)

C y s - F M T の 0 . 1 % 水溶液を図 1 に例示されるような電気還元装置に入れ、定電流電源装置を接続した。本装置に 2 m A の電流を通電することにより C y s - F M T が電氣的に還元されて F M T が発生し、コーヒー様の香りが感じられた。また、通電を止めることにより F M T の発生が止まり、香気成分の発生量を制御することが可能であった。

【0035】

因みに、このような方法による香気成分の発現は、例えば、店舗やオフィス、家庭におけるフレグランス製品などで利用することができる。

【0036】

【発明の効果】

本発明によれば、香粧品、食品などの分野において製品の香りを長期間潜在的に保持し、また必要なときに必要なだけの香りを発現させることが容易に行い得る。

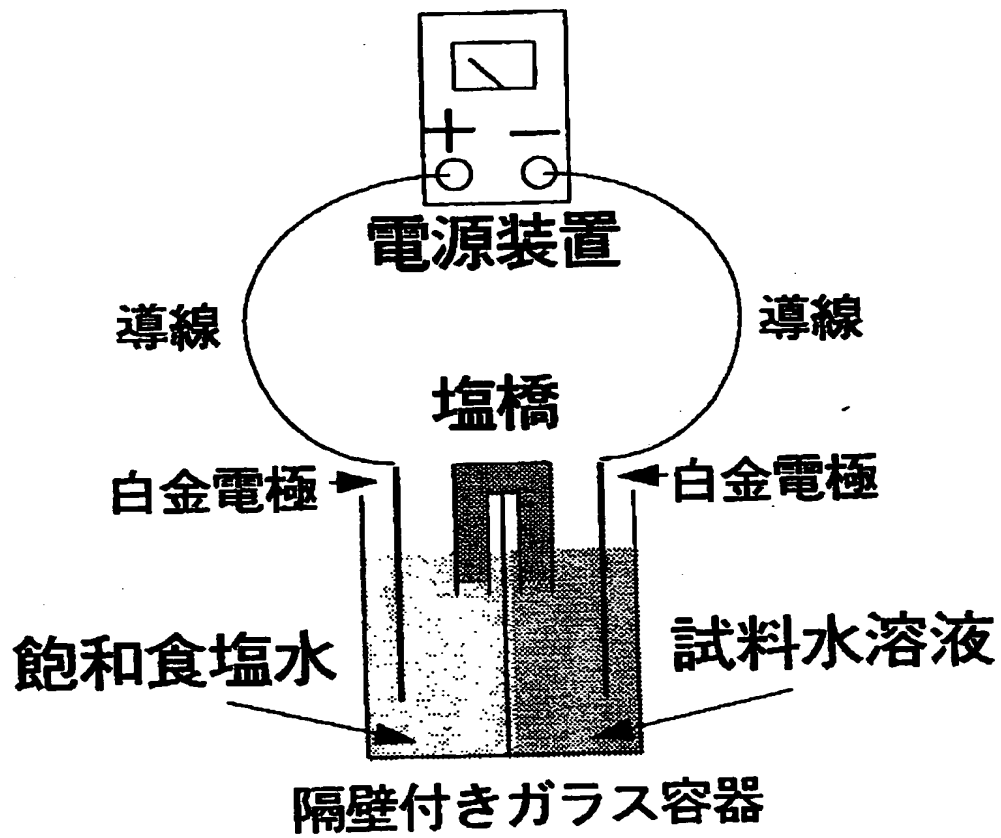
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の化合物より香気成分を放出せしめるのに使用することのできる電氣的還元装置を概念的に例示する。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 香粧品、食品などの分野において使用することのできる、香りを有効に保持し、また発現することのできる優れた技術を提供すること。

【解決手段】 分子内にメルカプト基を有する揮発性香気化合物と分子内にメルカプト基を有する不揮発性化合物とがジスルフィド体を形成して結合した形態の香気前駆体化合物を有効成分として含むことを特徴とする香気前駆体組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000066]

1. 変更年月日 1991年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区京橋1丁目15番1号
氏 名 味の素株式会社